DERWENT-ACC-NO:

1986-050939

DERWENT-WEEK:

198608

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Gas sensor - has pair of electrodes and

sensitive film

of polymer contg. oxygen or nitrogen five

membered ring

PATENT-ASSIGNEE: NISSHIN ELECTRICAL KK [NDEN]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0123977 (June 16, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

JP 61003040 A January 9, 1986 N/A

004 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

APPL-DATE

JP 61003040A N/A 1984JP-0123977

June 16, 1984

INT-CL (IPC): G01N027/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61003040A

# **BASIC-ABSTRACT:**

Gas sensor comprises an organic polymer consisting of heterocyclic five-membered ring cpd. contg. oxygen or nitrogen, as gas-sensitive film

between a pair of electrodes, and change in gas atmosphere is detected from the

change in resistance value between the electrodes.

Sulphur hexafluoride gas is widely used as insulating gas for electric appts.

such as gas-blast circuit breaker, gas-blast load-break switch, etc. Since SF6

is partly decomposed by arc or partial electric discharge to form decomposition

products such as SO2F2, SOF2, etc., the  $\underline{SF6}$  gas atmosphere deteriorates to

lower the insulation characteristics. The deterioration of  $\underline{\mathbf{SF6}}$  gas atmosphere

can be simply detected as the change in resistance value by the sensor.

Organic polymer used as the gas-sensitive film provided between the two

electrodes, is e.g. polypyrrole, polythiophene, polyselenophene, polytellurophene or derivatives thereof (e.g. poly(N-methylpyrrole), etc.).

ADVANTAGE - The change in gas atmosphere ( $\underline{\mathbf{SF6}}$  gas atmosphere) by the formation

of decomposition gas (e.g. <u>sulfuryl fluoride</u> (SO2F2), thionyl fluoride (SOF2),

etc. can be very simply detected with high sensitivity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/2

TITLE-TERMS: GAS SENSE PAIR ELECTRODE SENSITIVE FILM POLYMER CONTAIN OXYGEN

NITROGEN FIVE MEMBER RING

DERWENT-CLASS: A85 E36 J04 L03 S03 X13

CPI-CODES: A05-J; A12-E13; A12-L04; E11-Q03J; E31-F05; J04-C04; L03-B01A4;

EPI-CODES: S03-E02; S03-E03C; X13-B09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C009 C316 C730 C800 C801 C803 C804 C805 C806 M411

M750 M903 N102 P832 Q454 R013

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0018 0167 0170 0231 1311 1934 1955 1962 2513 2706 2743

Multipunch Codes: 014 04- 08& 151 153 175 19- 20& 225 230 435 546 623

627 643

683 720 722 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-021384 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-037249

## ⑲ 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-3040

@Int\_Cl\_4

の出 関

識別記号 庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)1月9日

G 01 N 27/12

6928-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

❷発明の名称 ガスセンサ

人

②特 願 昭59-123977

**砂**出 願 昭59(1984)6月16日

の発明者 喜多 英 敏 の発明者 加 藤 由 尚

日新電機株式会社

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

京都市右京区梅津高畝町47番地

砂代 理 人 弁理士 中沢 謹之助

#### 明 報 有

#### 1. 発明の名称

ガスセンサ

## 2. 特許請求の範囲

酸素族元素もしくは窒素族元素を一つ含む複素 五員類化合物よりなる有機重合体を、一対の電極 間に介在するように配置してなり、前記電極間の 抵抗値の変化からガス雰囲気の変動を検出するよ うにしたガスセンサ。

#### 2. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

この発明はガスセンサ、特に分解ガス等により ガス雰囲気が変動したような場合の、その新たな ガス雰囲気を検知するためのガスセンサに関する。 (従来の技術)

近時絶縁性のガスを封入した電気機器たとえばガスしゃ断器、ガス入開閉器、ガス変流器、ガス変圧器等が広く使用されている。使用されるガスとしては六フッ化破費(SP。)ガスが一般に用いられている。これは熱的、化学的に極めて安定

であり、又耐熱性、不燃性、非腐食性などのいく たの特長を有していることに基く。しかしながら、このような優れた特性を有するガスであっても、電気機器内のたとえば接点の関閉の際に発生する アークや部分放電などにより、分解してその結果フッ化チオニル等の分解ガスが発生し、いわゆるガスの劣化がおこるといった欠点がある。このようなガス劣化がおきれば、絶縁性能が低下するので、分解ガスが発生した状態のまま使用を継続するのは極めて危険である。

このためこの種電気機器の絶縁低下の予防保全に、機器内の六フッ化硫黄ガスの分析が要求される。この分析方法は、機器内からガスをサンプリング採取し、これを別の分析機器に付してガス劣化を調べるのであるが、このような方法では極めて手数のかかる作業であるし、又結果がでるまでに長い時間を必要とするなどの不便がある。

一方種々のガス検知用のセンサとして高分子化 合物を用いる試みがなされている。たとえばNA SAのリポート (NASA CR 134885) によれば、SO.、NOx、HCN及びNH,の各 ガスに対して感応する高分子化合物として、ポリ イミダゾール、ポリンシッフ塩基、ポリフタロシ アニン、ポリ(Pージメチルアミノフエニルアセ チレン)、ポリエステルーフタロシアニン共産合 系が検討されているが、いずれも感度、安定性な どの面で不充分な結果となっている。

さらにEPRIリポート(EPRI EL-2 249 Research Project 1360-2)によれば、六フッ化複数ガス絶縁機器の予防保全のため、六フッ化複数分解ガス検知用ガスセンサとして、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェロセンイミダゾール、ポリビニルカルパゾール、ポリアをチレン、ポリニトロフェニルアセチレン、ポリスチレン時導体、ポリジメチルビニルピリジニウムクロライド等が検討されているが、いずれにおいても感度が低く、不充分なために実用化にはいたっていない。

### (発明が解決しようとする問題点)

この発明はガスの分解等によるガス雰囲気の変

動を高感度で安定よく検出可能とすることを目的 とする。

#### (問題点を解決するための手段)

この発明は、酸素族元素もしくは窒素族元素を 一つ含む複素五具環化合物からなる有機重合体を 一対の電極間に形成し、前記電極間の抵抗値の変 化からガス雰囲気の変動を検知することを特徴と する。

前記有機重合体としては、たとえばポリピロール、ポリチオフェン、ポリセレノフェン、ポリテルロフェンおよびこれらの誘導体たとえば、ポリ (N-メチルピロール)、ポリ (2ー(αーチェニル)チオフェン)、ポリ (2ー(2ーピロリル)セレノフェン)、ポリ (2ー(2ーセレニェニル)テルロフェン)、ポリ (3ーメチルー2、5ーチェニレン)、ポリ (2、5ーチェニレンスルフイド)、ポリ (2、5ーチェレンセレニド)等がある。

上記有機重合体の形状及び形成方法は特に制限 がないが、形状としてはたとえばフィルム、粉末

圧縮等で使用できるし、又形成方法も化学组合法 又は電解盤合法により合成できる。

#### (作用)

上記有機量合体からなるガス感応限に分解ガス たとえば六フッ化がアーク放電によって分解され てフッ化スルフリル、フッ化チオニル等の分解ガ スが発生すると、その分解ガスがガス感応膜中に 拡散し、その結果ガス感応膜が分解ガスでドープ された形となり、導電性等のいわゆる電気的変化 が生じる。ガス感応膜が形成されてある電極回変化 が生じる。ガスの発生、ガスの発生、した がって六フッ化破黄ガスの劣化、ガス雰囲気の変 動を検出することができるようになる。

#### (実施例)

第1図はこの発明の実施例を示し、1はガラス、 セラミック、エポキシ樹脂、テフロン等からなる 絶縁性の支持板、2A、2Bは支持板に形成され た一対の電極で、図の例は互いにかみ合うような、 くし状に形成されてある。電極はたとえばAuを 磊滑により、或いは A u ベイントを強布するなど して形成される。 3 は前記有機重合体からなるガス感応膜で、電便 2 A、 2 B 間に介在するように 形成する。この場合電便 2 A、 2 B 間に、予め形成したガス感応膜を接合するか、或いはその場が ス感応膜を電便 2 A、 2 B 上に成膜するようにしてもよい。

なお支持体1は必ずしも必要ではなく、ガス感 応順自体に直接一対の電極を構成してもよい。要 は少なくとも一対の電極間にガス感応膜が介在す る様成となっていればよい。

第2回はこの発明によるセンサをガス遮断器に使用した場合を示すもので、11は遮断器本体、12は可動コンタクト、13はガスが噴射するノズル、14は固定コンタクト、15はスペーサコーン、16は母線、17はハンドホールの蓋である。遮断器本体11内に絶縁ガスとして六フッ化、破黄ガスが封入されている。18はこの発明によるセンサで、図の例では蓋17に設置されている。19はセンサ18の各質極2A、28に違なるリ

ードで、遮断器本体11の外側に引き出され、抵抗計等に接続されてあり、これによって電便2A、 2B間の抵抗値を計測する。

この例ではセンサ18として、既知の方法により合成し、脱ドープしたポリピロールにAu を蒸着して電極を形成して構成した。このセンサ18を第2図のように遮断器本体11内に2気圧で封入した。そして遮断器をアーク電圧400V、アーク電流11KAの遮断条件アークを発生させ、このお果によればアーク発生前の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の移の抵抗値は、10年の表別を対した。

他の実施例として、同じく原知の方法で合成し、 脱ドープしたポリチオフエンに A u を蒸着してセ ンサ18を構成した。これを前記と同じ条件でア ークを発生させた状態で電極間の抵抗値を測定し た。その結果によれば、アーク発生前の抵抗値は  $2\times10^{\circ}\Omega$  であったのに対し、前記の条件での アーク発生の後の抵抗値は、 $10^{\circ}\Omega$  となった。 前記アークを更に連続的に発生させたところ、抵 抗値は $5\times10^{\circ}\Omega$  まで低下した。

なおアークの連続放電状態における六フッ化強 費の分解ガス成分を調べるために、封入ガスをサ ンプリングしてガスクロマトグラフにより調べた ところ、上記両実施例の場合とも分解ガスの成分 は、フッ化スルフリル (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) が1 ・2 %、 フッ化チオニル (SOF<sub>2</sub>) が0 ・2 %であった。

上記の結果から明らかなように、このガスセンサによれば、分解ガスが微量でも生成すれば、ガスセンサの抵抗値が、敷桁にわたって変化する程高感度である。又抵抗値の計測から分解ガスの生成が検出可能であるから、その検出のためにサンプリングして分析装置まで進ぶ必要はなく、現場で即底に検出することができるようになる。

以上の実施例は、ガス感応膜としてポリピロール、ポリチオフェンで形成したが、前記有機重合体として他のものでもほぼ同等の効果が確認され

ている。又ガス絶縁電気機器に限られず、ガス雰 関気の変動が起こり得るもの、場所に使用して好 適である。

## (発明の効果)

以上群迷したようにこの発明によれば、分解ガス等の生成によるガス雰囲気の変化を抵抗質として検出するので、その検出は極めて簡単であるとともに、抵抗値変化は数桁にも及ぶほど、高感度の検出が可能となるといった効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例を示す平面図、第2図は同じく使用例を示す断面図である。

 1 …支持体、2A、2B…電板、3 … ガス感応膜 (有機重合体)

> 特許出願人 日新電機株式会 代理人 中海 護之里





